



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 3月23日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第095477号

願人  
Applicant(s):

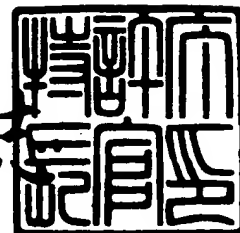
住友特殊金属株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

1999年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山建志



【書類名】 特許願

【整理番号】 P6352SS

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成10年 3月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00  
C22C 38/00  
C22C 38/52

【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石

【請求項の数】 6

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 槇田 顕発明者】

【特許出願人】  
【識別番号】 000183417

【住所又は居所】 大阪府中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100080816

【弁理士】  
【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 030362

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105343

\*\*\*

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号住友特殊金  
属株式会社山崎製作所内

【発明者】

【氏名】 山下治

【書類名】 明細書

【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)からなる主として磁性相と、 $R_3TM$ 合金からなる主として粒界相を含むR-TM-B系永久磁石であって、

前記磁性相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であって、該磁性相と該粒界相が整合しているR-TM-B系永久磁石。

【請求項 2】

前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上、前記TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上であり、

前記 $R_3TM$ 合金において、Rが90at%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のR-TM-B系永久磁石。

【請求項 3】

前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、TM中のFeが50at%以上、TM中のCoが0.1at%以上であり

前記 $R_3TM$ 金属間化合物において、TM中のCoが90at%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のR-TM-B系永久磁石。

【請求項 4】

前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、

【化 1】

- (001)磁性相//(001)粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 ... (A)
- (001)磁性相//(110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 ... (B)
- (001)磁性相//(221)粒界相かつ[110]磁性相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 ... (C)
- (001)磁性相//(111)粒界相かつ[100]磁性相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 ... (D)

の少なくとも一組で表され、かつ該方位関係のずれの角度が5° 以内であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一に記載のR-TM-B系永久磁石。

【請求項 5】

結晶構造が正方晶である磁性相と、前記磁性層との界面近傍における結晶構造が斜方晶である粒界相と、を含み、前記磁性相と前記粒界相が前記界面を挟んで整合しているR-TM-B系永久磁石。

#### 【請求項6】

強磁性を発揮する $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)源と、 $R_3TM$ 合金源を原料として用い、

$R_2TM_{14}B$ 正方晶を析出し、さらに該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の周囲に $R_3TM$ 斜方晶相を析出して該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相と該 $R_3TM$ 斜方晶相を整合させ、整合した界面近傍の前記 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を高めたR-TM-B系永久磁石の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、R-TM-B系永久磁石(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)に関し、R-TM-B系永久磁石原料、R-TM-B系永久磁石中間体及び最終製品であるR-TM-B系永久磁石に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

R-TM-B系永久磁石は優れた磁気特性を持ち、様々な用途に使用されている。R-TM-B系永久磁石には種々の製造方法があるが、代表的な製造方法としては焼結法と超急冷法がある。焼結法は、例えば特開昭59-46008号に開示されているように、特定組成を持つインゴットを平均粒径数 $\mu m$ の単結晶微粉末に粉砕し、これを磁界中で配向しながら任意の形状に成形した後、焼結してバルク状の磁石を得る方法である。超急冷法は、例えば特開昭60-9852号に開示されているように、特定組成を持つ合金を、ロール急冷法などの方法で超急冷してアモルファス状態にし、ついで熱処理を行うことで微細な結晶粒を析出させる方法である。超急冷法で得られた磁石合金は通常粉末状であり、一般的にこれを樹脂と混合して成形することによりボンド磁石の形態で使用する。さらに、急冷薄板を粉砕して焼結する方法も用いられている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような従来技術では、試料作成及び評価を繰り返し行うことにより、磁石の製造工程の各種の条件を最適化し、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。しかし、このような経験的な方法では、飛躍的な磁気特性向上を達成することが困難である。また、永久磁石の組成が異なる場合、それぞれ試料作成及び評価を繰り返し行う必要がある。

【0004】

本発明は、高い磁気性能を有するR-TM-B系永久磁石を設計するための指針を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

従来、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相（磁性相）、粒界相間の界面の構造が未知であった。このため、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。このような経験的な手法は、試料作成及び評価のための時間及び費用がかかる上に、磁石特性の向上には限界がある。

【0006】

そこで、本発明者らは、経験的な手法に依拠せず、理想的な界面の構造はどうあるべきかという根本的な問題を探求した結果、核生成型の保磁力発生機構を示す種々の磁石材料において、核生成の容易さが磁石相の最外殻近傍における結晶磁気異方性の大きさに依存しており、最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値を少なくとも内部と同等、もしくはそれ以上に制御することにより核生成が抑制され、磁石の保磁力を高めることができることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

本発明は第1の視点において次の要素を有する。結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)から主としてなる磁性相。  $R_3TM$ 合金から主としてなる粒界相。磁性相と粒界相の界面近傍における粒界相の結晶構造が斜方晶構造であること。磁性相と粒界相が整合していること。第2

の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上。TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上。 $R_3TM$ 合金において、Rが90at%以上。第3の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、TM中のFeが50at%以上。TM中のCoが0.1at%以上。 $R_3TM$ 金属間化合物において、TM中のCoが90at%以上。第4の視点においては、前記第1の視点に基づき磁性相と粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、下記の少なくとも一組で表されること。方位関係のずれの角度が $5^\circ$ 以内であること。

【0008】

【化2】

- (001)磁性相// (001)粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 ... (A)
- (001)磁性相// (110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 ... (B)
- (001)磁性相// (221)粒界相かつ[110]磁性相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 ... (C)
- (001)磁性相// (111)粒界相かつ[100]磁性相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 ... (D)

【0009】

第5の視点においては、結晶構造が正方晶である磁性相を含むこと。磁性相との界面近傍における結晶構造が斜方晶である粒界相を含むこと。磁性相と粒界相が界面を挟んで整合していること。第6の視点においては、強磁性を発揮する $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)源と、 $R_3TM$ 合金源を用いること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶を析出すること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の周囲(周囲の一部又は全部)に $R_3TM$ 斜方晶を析出すること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相と $R_3TM$ 斜方晶相を整合させ、整合した界面近傍の $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を高めること。

【0010】

ここで、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物の(好ましくは単結晶体)からなる主相(強磁性相)と、 $R_3TM$ 合金からなる粒界相とから主として構成されるR-TM-B系永久磁石を例として、本発明の原理を説明する。なお、R-TM-B系永久磁石中には上述の主相、粒界相以外にもB-rich相( $R_{1+\alpha}TM_4B_4$ )、R-TM準安定相、工程中で不可避免的に形成される酸化物、および炭化物などが存在することが知られているが、これらの相が該永久磁石の磁気特性に及ぼす影響は該主相、該粒界相の二相と比べて副次的である。

## 【0011】

R-TM-B系永久磁石において、TM中にCoを含有させるとキュリー温度が高まったり、耐食性が向上することが知られており、これらの目的でR-TM-B系永久磁石中に適当な量のCoを添加することは公知の技術である。上述の方法以外にも、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、熱間圧延法、HDDR法など様々な公知の製造方法がある。しかし、すべてのR-TM-B系永久磁石は、その製造方法の如何に関わらず、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物の単結晶体からなる主相と、 $R_3TM$ 金属間化合物からなる粒界相の少なくとも二相で構成される。

## 【0012】

粒界相の存在は磁石の保磁力の発現に必要であり、一般に磁石の組成中に粒界相の形成に必要なR成分が不足してくると保磁力は低下する。これは、R成分の不足によって $R_2TM_{14}B$ 相と $R_3TM$ 相の二相が平衡状態で共存できなくなり、かわりに $R_2TM_{17}$ 相などの強磁性相が $R_2TM_{14}B$ 相の粒界に析出し、そこが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと考えられている。

## 【0013】

また、焼結法で作製したR-TM-B系永久磁石に実用上十分な保磁力を与えるためには主相と粒界相とが格子欠陥のないスムーズな界面で接していることが必要であることが、透過電子顕微鏡による該界面のミクロな観察で明らかにされている。この理由は、界面に格子欠陥などが存在すると、そこが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと説明されている。

## 【0014】

本発明者らは、上記の従来技術によるR-TM-B系永久磁石の持つ優れた磁気特性を発現させる上で、該永久磁石を構成する粒界相の好ましい形態について以下の問題点があることを知見した。すなわち、従来技術では $R_3TM$ 粒界相が存在する組成領域や、主相と粒界相との界面の欠陥の有無についての知見は得られていたものの、 $R_3TM$ 粒界相の結晶構造と、その主相との好ましい方位関係については知られていなかった。このため、特定の組成を持つR-TM-B系永久磁石のミクロな構造を制御して優れた磁気特性を発現させることは不可能であった。そのかわりに、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁



石の磁気特性を向上させていた。

# 【0015】

すなわち、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相、粒界相間の界面の構造が未知であったため、界面の構造を変化させると思われるさまざまな処理（例えば熱処理など）を磁石に施して、界面の状態はブラックボックスのまま磁石特性を制御していたことになる。このようなやり方は、個々の組成の磁石の製造条件を最適化する上では支障がなかったが、理想的な界面の構造はどうあるべきかという材料開発上の指針がないままでは、磁石特性をさらに向上させるのは極めて困難であった。

# 【0016】

本発明者らは、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、種々のR-TM-B系永久磁石の粒界相のミクロな解析を行った結果、Coを含有するすべてのR-TM-B系永久磁石の粒界に斜方晶の結晶構造を持つ $R_3TM$ 金属間化合物(TM中のCoが90at%以上)からなる粒界相が存在し、主相と粒界相が互いに界面で接しているときに優れた磁気特性が得られることを知見した。

# 【0017】

また、本発明者らは、上記の斜方晶構造をもつ $R_3TM$ 粒界相が存在するR-TM-B系永久磁石の粒界相と主相( $R_2TM_{14}B$ 相)との界面の構造について、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)や走査トンネル顕微鏡などで詳細に観察した結果、主相と粒界相とが界面近傍において特定の結晶学的方位関係を持つようにミクロ組織が制御され、両相が整合しているときに磁気特性が最も高くなることを見出したものである。

# 【0018】

図1、図2(A)及び(B)を参照して、主相(強磁性相)と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2(A)及び(B)において、横軸の"最外殻"とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、"第2層"、"第3層"とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を

示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$ （結晶磁気異方性の強さを示す）の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸（c軸）の方向で安定化する。また、図1中、実施例（本発明）は図2（A）に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2（B）に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

#### 【0019】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施の形態について、焼結法を例にとって説明する。他の公知のR-TM-B系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造を発現する具体的な方法については焼結法と同様である。

#### 【0021】

原料として、特開昭59-46008号に開示されているような公知の組成のR-TM-B合金を用いることができる。R中のNdとPrの合計が50at%未満だと、得られる磁石の保磁力と残留磁化が著しく低下するので、R中のNdとPrの合計は50at%以上が好ましく、また、保磁力を向上させるためにNdの一部をDyやTbで置換することも好ましい。TMはFe、またはCoであるが、TM中のFeが50at%未満だと得られる磁石の保磁力と残留磁化が低下するので、TM中のFeは50at%以上が好ましい。また、キュリー温度を高め、耐食性を向上する目的で、TM中のCoを0.1at%以上とすることが好ましい。その他、さまざまな目的で上記以外の添加元素を添加することも可能

である。

#### 【0022】

さらに好ましい永久磁石は、結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R: Yを含む希土類元素で、R中のNdとPrの合計が50at%以上、TM:FeおよびCoで、TM中のFeが50at%以上、TM中のCoが0.1at%以上)の単結晶体からなる主相と、結晶構造が斜方晶である $R_3TM$ 金属間化合物(TM中のCoが90at%以上)を有する。

#### 【0023】

永久磁石の平均の組成は $R_2TM_{14}B$ 相と $R_3TM$ 相(TM中のCoが90at%以上)の少なくとも二相が共存できる組成範囲であることが必要である。これには、組成範囲をR: 8~30at%、B: 2~40at%、残部主としてTMとすればよい。好ましくは、組成範囲をR: 8~30at%、B: 2~40at%、Fe: 40~90at%、Co: 50at%以下とする。さらに、好ましくは組成範囲をR: 11~50at%、B: 5~40at%、残部主としてTMとすればよい。より好ましくは、組成範囲をR: 12~16at%、B: 6.5~9at%、残部主としてTMとすればよい。一層好ましくは、組成範囲をR: 12~14at%、B: 7~8at%、残部主としてTMとすればよい。また、用いるR-TM-B合金は必ずしも単一の所要組成からなる必要はなく、異なる組成の合金を粉砕した後、混合し所要組成に調整して用いることもできる。

#### 【0024】

また、主相において、Bの一部ないし大部分をC, Si, P, などのいわゆる半金属元素で置換してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ 、但し好ましくはxは少なくとも0.8まで可である。

#### 【0025】

R-TM-B合金を粉末にする方法には、鑄造粉砕法、急冷薄板粉砕法、超急冷法、直接還元拡散法、水素含有崩壊法、アトマイズ法などの公知の方法を適宜選択することができる。合金粉末の平均粒径を $1\mu m$ 以上とすることにより、粉末が大気中の酸素などと反応しにくく酸化しにくくなり、焼結後の磁気特性が向上する。また、平均粒径を $10\mu m$ 以下とすることにより、焼結密度が高くなり好ましい。より好ましい平均粒径の範囲は $1\sim 6\mu m$ である。

#### 【0026】

得られた合金粉末を金型中に給粉し、磁界中で配向しながら圧縮成形する。この際に、例えば特開平8-20801号に開示されているように、合金粉末の流動性を高めて給粉を容易にする目的で合金粉末にバインダーを添加してスプレー造粒を行うことも好ましい。あるいは、特開平6-77028号に開示されているように、合金粉末にバインダーを加えて金属射出成形法によって複雑形状品の成形を行うことも可能である。これらバインダーを用いた場合は、焼結前に成形体に含まれるバインダーを熱分解によって除去することが好ましい。

## 【0027】

得られた成形体は真空中、または窒素を除く不活性ガス中で焼結する。焼結条件はR-TM-B合金粉末の組成や粒径に応じて適宜選定されるが、例えば1000~1180℃で1~4時間が好ましい。焼結後の冷却速度は粒界相の結晶構造を制御する上で重要である。すなわち、焼結温度では粒界相は液相になっており、焼結温度からの冷却速度があまり早すぎると粒界相は格子欠陥を多く含んだり、非晶質になったりして好ましくない。

## 【0028】

粒界相が斜方晶構造をとるためには、焼結温度からの冷却速度は10~200℃/minの範囲内であることが好ましい。このように冷却に十分時間をかけることにより、液状の粒界相が過冷却にならずに、冷却時に規則正しい結晶構造をとることが可能になる。粒界相が非晶質ではなく斜方晶構造をとることにより、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力が実現する。より好ましい焼結後の冷却速度の範囲は20~100℃/minである。

## 【0029】

界面の整合性の効果を得るには、主相と粒界相の界面近傍のたかだか数原子層の範囲で粒界相の結晶構造が面心立方構造になっていればよい。また、主相は一般に粒界相よりも早く形成されており、主相を構成する結晶粒は単結晶になっているため、主相と粒界相が整合していることにより、結晶粒内部から外殻に至るまで結晶粒内の結晶磁気異方性が高くなり、高保磁力が得られる。

## 【0030】

本発明において、強磁性結晶粒はその一部又は全部が粒界相によって囲まれていることが好ましい。主相の結晶粒径は $10\text{nm}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。より好ましい結晶粒径の範囲は、例えば焼結法の場合は $10\sim 30\mu\text{m}$ 、超急冷法の場合は $20\sim 100\text{nm}$ などと、それぞれの製法によって異なる。また、主相中に粒界相を伴わない粒界や双晶粒界、あるいは析出物などが存在すると磁石の保磁力が低下するため、主相は単結晶であることが好ましい。

## 【0031】

上記の主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を限定することが必要である。ここで、結晶学的記号の意味を説明する。記号“ $[hkl]$ ”はミラー指数が $h, k, l$ で表される結晶面に垂直な法線の方角を表す。また、記号“ $[hkl]$ ”の右下に小さな文字で書かれた“主相”、“粒界相”とは、それぞれの方向が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号“ $[001]$  主相”は主相である $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相の $c$ 軸の方角を表している。一組の方向指数の間に記された記号“//”は、これらの方向ベクトルが互いに平行であることを示す。

## 【0032】

次に、記号“ $(hkl)$ ”はミラー指数が $h, k, l$ で表される結晶面を表し、小文字で記された“主相”、“粒界相”と、記号“//”の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方向と結晶面の表記においては、用いられるミラー指数は一般化された指数ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

## 【0033】

## 【化3】

記号“(221)粒界相”と記号“ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 粒界相”

## 【0034】

界面における特定の結晶方位関係が磁石の磁気特性を向上させる理由は以下の通りである。すなわち、主相の界面近傍では、主相の結晶磁気異方性を決めている $\text{R}$ 原子の周囲の結晶場が、隣接する粒界相の原子配列の影響を受けて変化する

。R<sub>3</sub>TM粒界相の結晶方位が下記の(A)～(D)の組み合わせのいずれかの方位になっている場合は、R<sub>3</sub>TM粒界相のR原子と、主相中のR原子とが上記の結晶磁気異方性を強める位置関係にあるため、主相の界面近傍での結晶磁気異方性が高まる。その結果、粒界近傍での逆磁区発生が困難となり、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上すると考えられる。

## 【0035】

## 【化4】

- (001)主相//(001)粒界相かつ[110]主相//[110]粒界相 … (A)  
 (001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (B)  
 (001)主相//(221)粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 … (C)  
 (001)主相//(111)粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 … (D)

## 【0036】

上記の説明において、主相中のR原子の結晶場に影響を与える粒界相の原子は、主相に隣接する界面の近傍の原子である。したがって、本発明において、粒界相の結晶構造上記の主相と粒界相の方位関係は両相の界面の近傍のたかだか数原子層の範囲で成立していればよい。

## 【0037】

粒界相を特定の結晶方位関係で出現させる方法としては、焼結後の冷却速度を制御する方法がある。すなわち、R<sub>3</sub>TM粒界相が液相状態である800℃以上から、原子の拡散が極めて遅くなる300℃以下までの温度範囲を、10～200℃/minの冷却速度で冷却することにより、主相と整合性のある特定の結晶方位関係を持った粒界相を主相との界面近傍に析出させることができる。これは、固体状態の主相の表面に、表面エネルギーが最も低い結晶方位を持つ界面を形成するように斜方晶構造の粒界相が成長するためである。より好ましい冷却速度は20～100℃/minである。

## 【0038】

この際に、主相と粒界相の成分元素、あるいは組成の違いによって両相の格子定数の比率が異なるために、結晶方位が若干ずれることもある。しかし、このずれの角度はたかだか5°以内であるため、たとえずれたとしても主相中のR原子の

結晶場に与える影響は少なく、所期の効果を発現することができる。

#### 【0039】

高温からの冷却速度の制御の他に、焼結法や超急冷法などで一旦得られた磁石を、粒界相中の原子の拡散が容易な融点以下の300~800℃の温度域で熱処理を行うことも、界面構造の制御に有効である。この場合も、界面のエネルギーが駆動力となり、主相との界面近傍で粒界相の結晶構造の並び替えが起こり、整合性のある界面が実現する。熱処理後の好ましい冷却速度は10~200℃/minである。

#### 【0040】

以上、主として焼結法を例にとって実施の形態を説明してきたが、他のR-TM-B系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造の発現方法に関しては焼結法と全く同様である。

#### 【0041】

上記の方法で得られた優れた磁気特性をもつ永久磁石材料は、焼結体などのバルク磁石の場合には、研削加工等により所定の寸法精度を与えた後、必要な表面処理を施し、着磁をして用いることができる。この際に、加工歪みの影響を緩和するために、加工後に熱処理を行うことも好ましい実施形態である。ボンド磁石の場合は、得られた磁粉を樹脂と混合し、成形を行った後、必要であれば表面処理を施し、着磁をして用いることができる。

#### 【0042】

##### [異方性定数]

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

#### 【0043】

##### [結晶磁気異方性の分布]

また、非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物の少なくとも1種の結晶粒からなる永久磁石に

において、該結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性が、結晶粒外部の影響が無視できる結晶粒内部（中心部）と同等であるか、もしくは向上し、内部に比べて大きく減少することのないことが好ましい。実用的な保磁力を得るために、結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性は、結晶粒外部の影響が無視できる内部の結晶磁気異方性の半分以上であることが好ましい。

## 【0044】

## [囲まれた主相、離隔構造]

非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物からなる主相と、金属、合金、または金属間化合物からなり、かつ主相の周囲を取り囲む形で存在する粒界相の少なくとも2相で構成されることが好ましい。粒界相は、主相を構成する強磁性相（強磁性粒子）の一部ないし全部を囲むことにより保磁力向上が見られる。強磁性相（強磁性粒子）が粒界相によって半分以上囲まれていることが好ましい。

## 【0045】

## [主相と粒界相の好ましい組み合わせ]

本発明において、主相として好ましい金属、合金または金属間化合物は、永久磁石の主相として優れた性質を有するものがよく、具体的には、飽和磁化が高く、キュリー温度が室温以上で十分に高いものがよい。

## 【0046】

本発明において、粒界相として好ましい金属、合金、または金属間化合物は、室温よりも高く、かつ主相の融点、または分解速度よりも低い融点、または分解速度を有し、熱処理によって主相の周りに拡散させることが容易なものがよい。また、粒界相を構成する原子は主相の最外殻原子に対して陽イオンとしてふるまい、主相の結晶磁気異方性を高めるものが好ましい。特に、少なくとも強磁性粒子に隣接する粒界相部分に陽イオン源を含む結晶を析出し、強磁性相に隣接する粒界相の結晶構造において、強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンを位置させることが好ましい。 $R_3TM$ 中のRの他、合金上記の条件を満たす金属を例示すれば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、すべての遷移金属元素（Zn、Cdを含む）、Al、Ga、In、Ta、Sn、Pbなどの一種以上など



である。また、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上である。また、これらの金属同士の合金、または金属間化合物も粒界相となり得るが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

#### 【0047】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えばSmCo<sub>5</sub>主相とY粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えばSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>主相とZn相の反応で金属間化合物相(Γ-FeZn)が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

#### 【0048】

##### 〔微量添加元素の範囲〕

本発明において、主相と粒界相との整合性を高めるためにないし磁気特性を高めるために、主として金属元素又は半金属元素を微量に添加することは好ましい実施形態である。上記の微量添加元素は、粒界相に濃縮偏在して界面の濡れ性を高めたり、あるいは界面の不整合な位置に拡散して粒界相の格子定数を調整して界面エネルギーを下げ、界面の整合性を高める効果があり、その結果として磁石の保磁力が向上する。

#### 【0049】

上記の働きをする微量添加元素としては、粒界相中に固溶しうる元素が好ましく、例えば、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、これら以外の上述の金属元素などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。上記の目的で添加する元素の添加量は、磁石全体に対する割合で1.0wt%以下で良好な磁石の残留磁束密度が得られ、0.05wt%以上で所定の効果が得られるので、添加量の範囲は0.05~1.0wt%が好ましい。より好ましい範囲は0.1~0.5wt%である。微量添加元素の添加方法は、母合金に初めから含有させる、粉末冶金的手法で後から添加するなど、磁石の製造方法に応じて適宜選択できる。

#### 【0050】

### 〔磁性相と粒界相の結晶構造〕

粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ ) からなる主相と、特に $R_3TM$ 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が上記(A)～(D)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

#### 【0051】

また、正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ ) からなる主相と、 $R-TM$ 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。さらに、方向ベクトルと面指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記(E)～(G)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

#### 【0052】

##### 〔化5〕

- (001)主相// (110)粒界相かつ [110]主相//[001]粒界相 … (E)  
 (001)主相// (221)粒界相かつ [110]主相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 … (F)  
 (001)主相// (111)粒界相かつ [100]主相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 … (G)

#### 【0053】

$R_3TM$ 合金からなる粒界相と $R-TM$ 合金からなる粒界相とが共存する場合、それぞれの結晶学的方位関係は、上記(A)～(D)の組み合わせのいずれか、上記(E)～(G)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

#### 【0054】

粒界相は、その主相との界面近傍（高々数原子層）の原子が主相側と整合であ

ればよく、非晶質、部分的に非晶質、ほとんどが非晶質であってもよい。主相も同様である。また、界面の一部が整合であることによって効果が得られるが、界面の半分以上が整合であることが好ましい。また、主相と粒界相は、その界面近傍に格子欠陥がなく連続性が維持され規則的であることが好ましいが、一部格子欠陥があってもよい。なお、界面において、主相と粒界相が50%以上整合していることが好ましい。

#### 【0055】

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相はある条件下で実用的な保磁力を示すものであればよく、金属、合金、金属間化合物、半金属、その他の化合物の一種以上から構成することが可能である。また、本発明の原理は、永久磁石原料から中間体さらに最終製品としての永久磁石及びそれらの製造方法まで適用される。例えば、永久磁石原料としては、鑄造粉碎法、急冷薄板粉碎法、超急冷法、直接還元法、水素含有崩壊法、アトマイズ法によって得られる粉末がある。中間体としては、粉碎されて粉末冶金法の原料とする急冷薄板、熱処理されて一部又は全部が結晶化する非晶質体（一部又は全部）がある。最終製品である永久磁石としては、それらの粉末を焼結又はボンド等によってバルク化した磁石、鑄造磁石、圧延磁石、さらに、スパッタリング法、イオンプレーティング法、PVD法又はCVD法などによる薄膜磁石などがある。さらに、永久磁石原料又は最終製品として永久磁石の製造方法として、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、ホットフォーミング法、熱間・冷間圧延法、HDDR法、押出法、ダイアップセット法などがあり、特に限定されない。本発明に基づくR-TM-B系永久磁石は、モーター、医療用MRI装置、スピーカーなどに用いられる。

#### 【0056】

##### 【実施例】

##### 【実施例1】

Nd13.0at%、Co3.0at%、B6.5at%、残部Fe、および不可避的不純物からなる原料を、 $\phi 0.3\text{mm}$ のオリフィス径を持つ石英管中に装填し、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、溶湯をロール周速度20m/sで回転する銅製ロールの表面に噴射して急冷し、超急冷薄帯を得た。これを目の開き300 $\mu\text{m}$ のメッシュを全量通るまで粗く

粉碎した後、Ar雰囲気中で600℃、30minの熱処理を行い、100℃/minの冷却速度で室温まで冷却した。得られた磁石粉末の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は78nm、粒界相は厚み4nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0057】

[比較例1]

実施例1で得られた超急冷薄帯の粗粉碎粉の小片をそのままサンプリングし、透過電子顕微鏡で観察した結果、平均の結晶粒径は74nm、粒界相は厚み3nmの非晶質Nd-Fe-Co合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0058】

【表1】

	粒界相の結晶構造	磁気特性			
		Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例1	斜方晶	8.4	11.8	12.9	6.4
比較例1	非晶質	6.8	7.9	5.8	3.2

【0059】

表1の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が非晶質、または斜方晶構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、斜方晶構造のものが保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

【0060】

[実施例2]

Nd14.0at%、Co3.0at%、B7.0at%、残部Fe、および不可避免の不純物からなる原料を、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、合金を溶製した。次に、該合金を粗粉碎した後、ジョークラッシャー、および、ディスクミルにより420μm以下に粉碎し、さらに、ジェットミル粉碎して平均粒径3μmの粉末を得た。得られた微粉末を

縦15mm、横20mmのダイス中に給粉し、11kOeの磁界中で配向しながら、深さ方向に1.5Ton/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成形した。成形体を取り出した後、真空中で1100℃まで昇温し、2時間保持する焼結を行い、さらに、焼結完了後、200℃/minの速度で800℃まで冷却し、その後、100℃/minの速度で300℃まで冷却し、ついでArを導入して室温まで冷却して焼結磁石を得た。得られた焼結体の寸法は収縮によって成形体よりも減少したが、ワレ、ヒビ、変形などは全く見られなかった。次に、焼結後の磁石を真空中、500℃で2h保持した後、20℃/minの速度で室温まで冷却した。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

## 【0061】

また、得られた磁石の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は12μm、粒界相は厚み120nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。また、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、ほとんどの観察部位で、上記(A)～(D)のいずれかの方位関係を持っていることがわかった。

## 【0062】

## [比較例2]

実施例2で得られた焼結後の磁石を、熱処理せずにサンプリングし、透過電子顕微鏡用で観察した結果、平均の結晶粒径は12μm、粒界相は厚み120nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。しかし、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、特定の方位関係は見いだせなかった。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

## 【0063】

【表 2】

	磁気特性			
	Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例2	13.4	42.5	16.1	14.2
比較例2	11.8	34.7	7.6	6.1

## 【0064】

表2の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が同じ斜方晶構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、主相とその近傍の粒界相とに特定の方位関係がある場合、保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

## 【0065】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高磁気性能（特に保磁力）を有するR-TM-B系永久磁石を設計するため指針が提供される。従来、保磁力を決定する主相と粒界相間の界面の構造が未知であったが、本発明によって、保磁力を向上させるための理想的な界面の構造が明らかにされたことにより、新たなR-TM-B系永久磁石の開発の指針が提供されると共に、既存のR-TM-B系永久磁石の保磁力のさらなる向上が可能となる。この結果、新規な磁石材料の発見が容易となり、今まで保磁力が低いため実用されていないR-TM-B系永久磁石の実用化も可能となる。

## 【0066】

本発明によるR-TM-B系永久磁石は、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力を得ることができる。また、本発明によるR-

TM-B系永久磁石は、強磁性相と粒界相とに特定の結晶方位関係を持たせ、界面近傍の主相中のR原子の結晶場を強めることにより主相の界面近傍での結晶磁気異方性を高め、その結果、粒界近傍での逆磁区発生を困難ならしめ、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上した、優れた磁気特性を持つ磁石材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数 $K_1$ 、黒丸が比較例の一軸異方性定数 $K_1$ を示す。

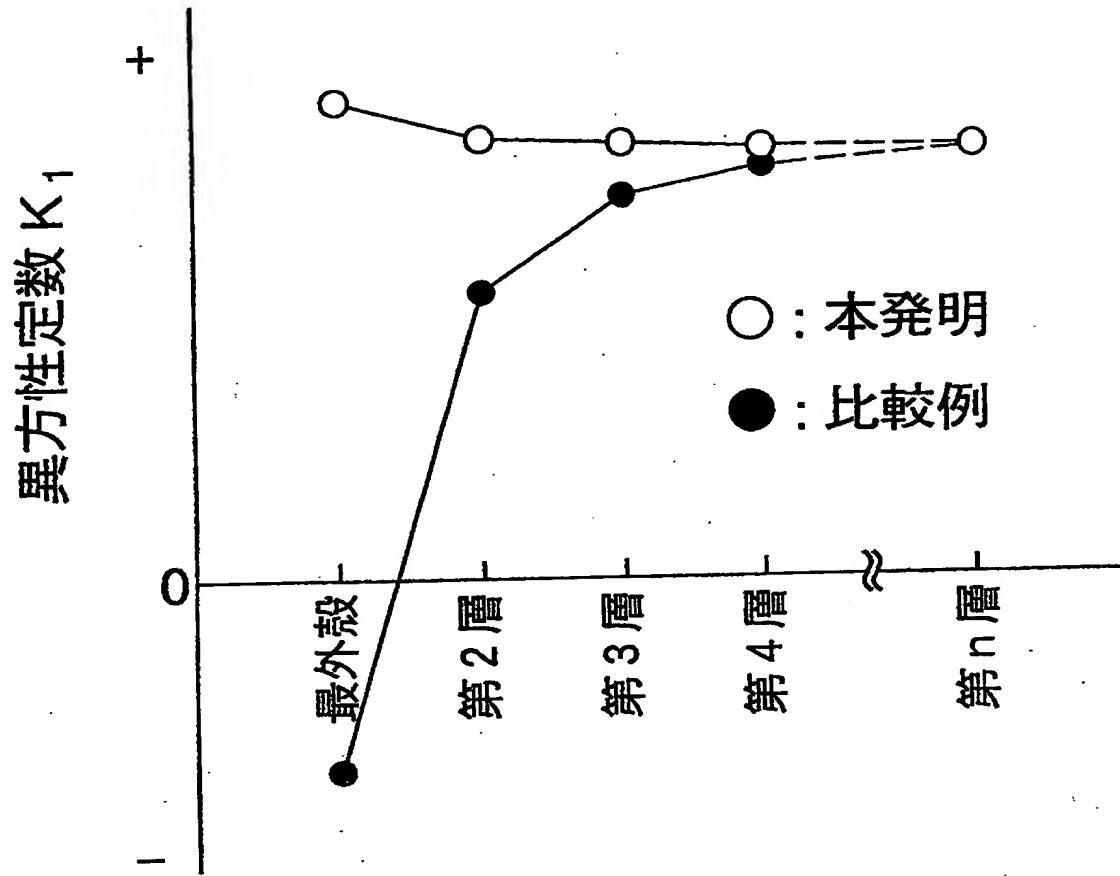
【図2】

(A) は主相と粒界相が整合している様子を示すモデル図、(B) 主相と粒界相が整合していない様子を示すモデル図である。

【書類名】

図面

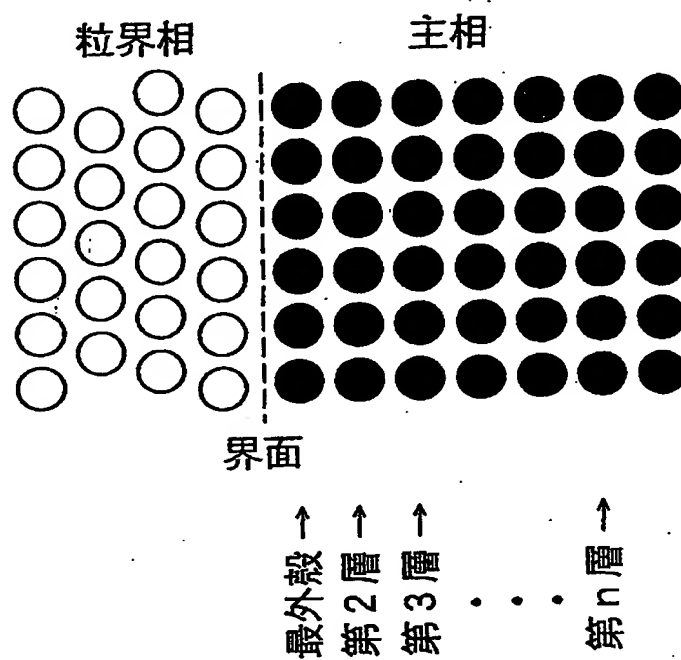
【図1】



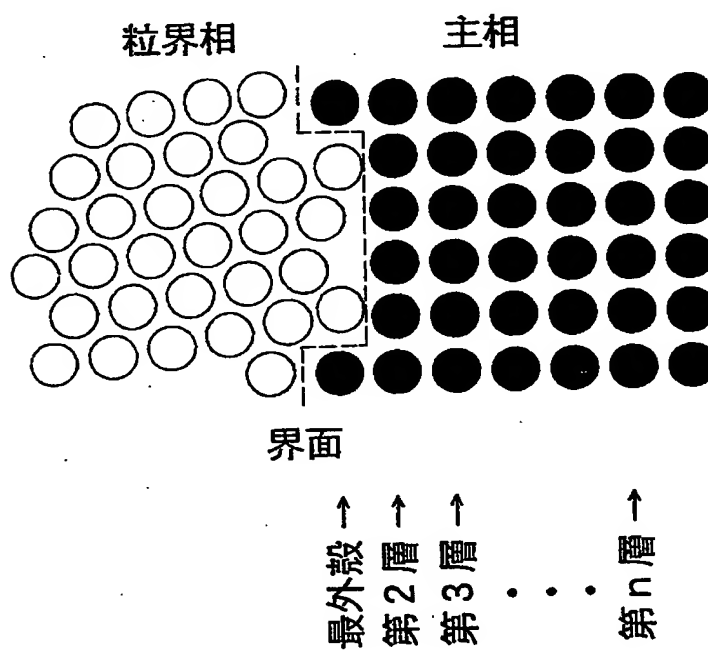


【図 2】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高磁気性能を有するR-TM-B系永久磁石を開発するための指針を提供すること。

【解決手段】

$R_2TM_{14}B$ 磁性相と $R_3TM$ 粒界相の界面近傍における粒界相が斜方晶構造を有し、  
磁性相と $R_3TM$ 粒界相が整合しているR-TM-B系永久磁石。

【選択図】

図 1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000183417  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100080816  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号  
望星ビル7階加藤内外特許事務所  
【氏名又は名称】 加藤 朝道

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成10年 5月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成10年特許願第 95477号

【補正をする者】

【事件との関係】 特許出願人

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0018

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0019

【補正方法】 変更

【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0042  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0047  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 5

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0056  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 6

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0060  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 7

## 【0010】

ここで、 $R_2 TM_{14} B$  金属間化合物の（好ましくは単結晶体）からなる主相（強磁性相）と、 $R_3 TM$  合金からなる粒界相とから主として構成される  $R-TM-B$  系永久磁石を例として、本発明の原理を説明する。なお、 $R-TM-B$  系永久磁石中には上述の主相、粒界相以外にも  $B-rich$  相（ $R_{1+\alpha} TM_4 B_4$ ）、 $R-TM$  準安定相、工程中で不可避免的に形成される酸化物、および炭化物などが存在することが知られているが、これらの相が該永久磁石の磁気特性に及ぼす影響は該主相、該粒界相の二相と比べて副次的である。

【0018】

図1、図2 (A) 及び (B) を参照して、主相 (強磁性相) と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1 又は図2 (A) 及び (B) において、横軸の”最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、”第2層”、”第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1 のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数  $K_1$  (結晶磁気異方性の強さを示す) の大きさを示し、 $K_1$  の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸 (c 軸) の方向で安定化する。また、図1 中、実施例 (本発明) は図2 (A) に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での  $K_1$  の計算値を示し、比較例は図2 (B) に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の  $K_1$  の計算値を示している。

【0019】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。



【0042】

[異方性定数]

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数  $K_1$  の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

## 【0047】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えば $\text{SmCo}_5$ 主相とY粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相とZn相の反応で金属間化合物相( $\Gamma\text{-FeZn}$ )が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

【0056】

## 【実施例】

## [実施例 1]

Nd 13.0 at %, Co 3.0 at %, B 6.5 at %, 残部 Fe、および不可避的不純物からなる原料を、 $\phi 0.3$  mm のオリフィス径を持つ石英管中に装填し、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解して、溶湯をロール周速度 20 m/s で回転する銅製ロールの表面に噴射して急冷し、超急冷薄帯を得た。これを目の開き 300  $\mu$  m のメッシュを全量通るまで粗く粉碎した後、Ar 雰囲気中で 600 °C、30 min の熱処理を行い、100 °C/min の冷却速度で室温まで冷却した。得られた  $R_2TM_{14}B$  系磁石粉末の小片をサンプリングし、Ar 中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は 78 nm、粒界相は厚み 4 nm の斜方晶構造の  $Nd_3Co$  合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表 1 に示す。

【0060】

## [実施例2]

Nd 14.0 at %, Co 3.0 at %, B 7.0 at %, 残部 Fe、および不可避的不純物からなる原料を、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解して、合金を溶製した。次に、該合金を粗粉碎した後、ジヨークラッシャー、および、ディスクミルにより  $420\text{ }\mu\text{m}$  以下に粉碎し、さらに、ジェットミル粉碎して平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$  の粉末を得た。得られた微粉末を縦  $15\text{ mm}$ 、横  $20\text{ mm}$  のダイス中に給粉し、 $11\text{ kOe}$  の磁界中で配向しながら、深さ方向に  $1.5\text{ ton/cm}^2$  の圧力を加えて成形した。成形体を取り出した後、真空中で  $1100^\circ\text{C}$  まで昇温し、2 時間保持する焼結を行い、さらに、焼結完了後、 $200^\circ\text{C/min}$  の速度で  $800^\circ\text{C}$  まで冷却し、その後、 $100^\circ\text{C/min}$  の速度で  $300^\circ\text{C}$  まで冷却し、ついで Ar を導入して室温まで冷却して  $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$  系焼結磁石を得た。得られた焼結体の寸法は収縮によって成形体よりも減少したが、ワレ、ヒビ、変形などは全く見られなかった。次に、焼結後の磁石を真空中、 $500^\circ\text{C}$  で 2 h 保持した後、 $20^\circ\text{C/min}$  の速度で室温まで冷却した。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表 2 に示す。

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】  
【識別番号】 000183417  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100080816  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号  
望星ビル7階加藤内外特許事務所  
【氏名又は名称】 加藤 朝道

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 P6352SS

【提出日】 平成10年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

    【出願番号】 平成10年特許願第 95477号

【補正をする者】

    【事件との関係】 特許出願人

    【識別番号】 000183417

    【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080816

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 朝道

    【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0024

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 1

【手続補正 2】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0031

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 2

【手続補正 3】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0032

    【補正方法】 変更

特平 10-095477

【補正の内容】

3

【0024】

また、主相において、Bの一部ないし大部分をC, Si, P, などのいわゆる半金属族元素で置換してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ 、但し好ましくはxは少なくとも0.8まで可である。



## 【0031】

上記の主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を限定することが必要である。ここで、結晶学的記号の意味を説明する。記号“ $[hkl]$ ”はミラー指数が $h$ 、 $k$ 、 $l$ で表される結晶面に垂直な法線の方角を表す。また、記号“ $[hkl]$ ”の添字“主相”、“粒界相”とは、それぞれの方角が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号“ $[001]$ 主相”は主相である $R_2TM_{14}B$ 相のC軸の方角を表している。一組の方角指数の間に記された記号“//”は、これらの方角ベクトルが互いに平行であることを示す。

## 【0032】

次に、記号“(h k l)”はミラー指数がh、k、lで表される結晶面を表し、添字“主相”、“粒界相”と、記号“//”の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方向と結晶面の表記においては、用いられるミラー指数は一般化された指数ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 P6352SS

【提出日】 平成10年12月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

    【出願番号】 平成10年特許願第 95477号

【補正をする者】

    【事件との関係】 特許出願人

    【識別番号】 000183417

    【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080816

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 朝道

    【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 請求項 2

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 1

【手続補正 2】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0007

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 2

【請求項 2】

前記  $R_2 TM_{14} B$  金属間化合物において、R 中の Nd と Pr の合計が 50 at % 以上、前記 TM は Fe または Co で TM 中の Fe が 50 at % 以上である ことを特徴とする請求項 1 記載の R-TM-B 系永久磁石。

## 【0007】

本発明は第1の視点において次の要素を有する。結晶構造が正方晶である $R_2 TM_{14} B$ 金属間化合物（ $R$ ： $Y$ を含む希土類元素、 $TM$ ：遷移金属）から主としてなる磁性相。 $R_3 TM$ 合金から主としてなる粒界相。磁性相と粒界相の界面近傍における粒界相の結晶構造が斜方晶構造であること。磁性相と粒界相が整合していること。第2の視点においては、 $R_2 TM_{14} B$ 金属間化合物において、 $R$ 中の $Nd$ と $Pr$ の合計が50at%以上。 $TM$ は $Fe$ または $Co$ で $TM$ 中の $Fe$ が50at%以上。第3の視点においては、 $R_2 TM_{14} B$ 金属間化合物において、 $TM$ 中の $Fe$ が50at%以上。 $TM$ 中の $Co$ が0.1at%以上。 $R_3 TM$ 金属間化合物において、 $TM$ 中の $Co$ が90at%以上。第4の視点においては、前記第1の視点に基づき磁性相と粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、下記の少なくとも一組で表されること。方位関係のずれの角度が $5^\circ$ 以内であること。

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 P6352SS

【提出日】 平成10年12月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成10年特許願第 95477号

【補正をする者】

【事件との関係】 特許出願人

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0061

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0062

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

## 【0061】

また、得られた磁石の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は $12\mu\text{m}$ 、粒界相は厚み $12\text{nm}$ の斜方晶構造の $\text{Nd}_3\text{Co}$ 金属間化合物であった。また、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、ほとんどの観察部位で、上記(A)～(D)のいずれかの方位関係を持っていることがわかった。

【0062】

## 〔比較例 2〕

実施例 2 で得られた焼結後の磁石を、熱処理せずにサンプリングし、透過電子顕微鏡用で観察した結果、平均の結晶粒径は  $12\ \mu\text{m}$ 、粒界相は厚み  $12\ \text{nm}$  の斜方晶構造の  $\text{Nd}_3\text{Co}$  金属間化合物であった。しかし、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、特定の方角関係は見いだせなかった。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表 2 に示す。



出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

{000183417}

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
氏 名	住友特殊金属株式会社